

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 621 326 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94105708.5**

(51) Int. Cl.⁵: **C09J 7/02**

(22) Anmeldetag: **13.04.94**

(30) Priorität: **21.04.93 DE 4313008**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.94 Patentblatt 94/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **Beiersdorf Aktiengesellschaft**
Unnastrasse 48
D-20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder: **Harder, Christian, Dr.**
Bredkamp 66
D-22589 Hamburg (DE)
Erfinder: **Blethahn, Klaus**
Spargelkoppel 12
D-22850 Norderstedt (DE)
Erfinder: **Kummer, Andreas, Dr.**
Altwiedenthaler Strasse 49
D-21147 Hamburg (DE)
Erfinder: **Tiburg, Roger**
Hüllbeen 7
D-21079 Hamburg (DE)

(54) **Selbstklebmasse auf Acrylathotmelt-Basis.**

(57) Selbstklebmasse auf Acrylathotmelt-Basis gekennzeichnet durch einen K-Wert von mindestens 60, insbesondere 65 - 80, erhältlich durch aufkonzentrieren bzw. entgasen einer Lösung einer solchen Masse in einem Entgasungs-Extruder zu einem als Hotmelt verarbeitbaren System.

EP 0 621 326 A1

Die Erfindung betrifft eine Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60.

Einerseits bekannt sind Selbstklebemassen auf Acrylathotmelt-Basis, die jedoch wegen ihres niedrigen K-Wertes für viele Anwendungen nicht oder nur unzureichend geeignet sind. So gibt es handelsübliche derartige Massen als niedrigviskose Systeme z.B. als HRJ 4326 (Schenectady Chemicals) mit einem K-Wert von 31 (Beiersdorf Prüfmethode) und einer Viskosität von 3,8 Pa·s bei 177°C (350°F), oder auch ACRONAL DS 3429 X (BASF) mit einem K-Wert von 40 und einer Viskosität von 13 Pa·s bei 120°C. Diese und ähnliche Massen sind jedoch zum Beschichten von Geweben und Vliesen etwa als Träger für Selbstklebebänder oder Pflaster nicht geeignet, da sie durch derartige Träger durchschlagen. Zudem ist insb. für technische Anwendungen ihr klebtechnisches Niveau zu niedrig.

Die Beschränkung derartiger bekannter Massen auf niedrig viskose Systeme ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß der erforderliche Aufkonzentrationsschritt hohe Anforderungen an das Fließverhalten und die Beständigkeit bzgl. Wärme und Scherung stellt. So werden die in Lösung hergestellten Klebmassen zumeist direkt im Kessel aufkonzentriert. Dieser Vorgang erfordert:

- Eine niedrige Viskosität des Systems auch im hochkonzentrierten Zustand, um den Entgasungs- und Mischprozeß effektiv gestalten zu können.
- Eine niedrige Viskosität der Massen, um diese in wirtschaftlicher Weise wieder aus dem Kessel entfernen zu können.

Unter Einsatz der gleichen Technologie würden höher viskose u.a. folgende Nachteile aufweisen:

- Höher viskose Systeme würden hier zu einem deutlich erhöhten Bedarf an Wärmeenergie führen, was zu erhöhter Temperaturbelastung der Massen (Nebenreaktionen/Zersetzungen) führen würde.
- Bei Anwendung niedrigere Temperaturen ergibt sich eine entsprechend hohe Scherbelastung der Massesysteme.

Aus den obengenannten Gründen konnten bisher keine Acrylatschmelzhaftkleber mit höheren K-Werten hergestellt werden, wobei aber Massen mit niedriger Viskosität insbesondere klebtechnische Schwächen in der Scherfestigkeit aufweisen.

Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere Selbstklebemassen auf Acrylathotmelt-Basis zu schaffen, die einen K-Wert von mindestens 60 haben.

Denn handelsüblich erhältlich sind solche Massen nicht, insbesondere eben deswegen, weil es kein technisch gangbares und sinnvolles Verfahren zu ihrer Herstellung gibt. Und dies, obwohl ein

beträchtliches Interesse an solchen Massen besteht und umfangreiche Entwicklungsarbeit betrieben wird, um die K-Werte der bisher angebotenen Massen zu steigern.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch Massen und ihre Herstellung, wie sie in den Patentansprüchen näher gekennzeichnet sind.

Der Einsatz eines Entgasungs-Extruders für die Zwecke der Erfindung lag dabei aus mehreren Gründen nicht im Blickfeld des Fachmanns. Denn es war durchaus zu vermuten, daß bei hohen K-Werten des Acrylat-Hotmelt, wie solchen von mindestens 60, in Konkurrenz zum Entgasen auch ein Abbau der Makromoleküle durch Scherkräfte und Wärmebehandlung erfolgt, auch eine Vergelung aufgrund reaktiver Co-Komponenten, neben grundsätzlichen Bedenken gegen einen zu hohen Lösungsmittelgehalt, wie sich nun zeigt in Form eines Vorurteils, für derart hochmolekulare und klebende Produkte überhaupt einen Entgasungs-Extruder einzusetzen. Zwar ist es bereits bekannt, so aus der EP-PS 411,510, im Extruder aus einer Polymer-Lösung flüchtige Bestandteile abzuscheiden, wie dies insbesondere zum Entfernen von Restmonomeren geschieht. In dieser EP-PS wird aber wiederum, wie im Stand der Technik üblich, mit verschiedenartigen Thermoplasten gearbeitet, wie Polycarbonat, Polyphenylenether oder Polystyrol, die aber eben unvergleichlich sind mit den erfindungsgemäß eingesetzten Acrylat-Hotmelts mit ihrem hohen K-Wert. Denn in einem Entgasungs-Extruder sollten Klebmassen nach dem Urteil des Fachmanns kaum zu fördern sein.

Bevorzugt werden erfindungsgemäß die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen ergriffen. Dabei werden als Lösungsmittel z.B. verwendet: Benzin, Aceton, Essigester, Toluol, C1-C5 Alkohole, C5-C9 Alkane sowie Mischungen davon. Zur Aufkonzentration können zusätzlich geeignete Maßnahmen ergriffen werden, wie der Einsatz von Schleppmitteln, z.B. Wasser, zur Förderung des Entgasungsprozesses. Auch zum Brechen des Vakuums kann bevorzugt Schutzgas eingesetzt werden, wie Stickstoff oder Argon. Insbesondere günstig ist es, wenn der verwendete Extruder eine oder vorzugsweise mehrere unabhängig voneinander temperierbare Zonen aufweist. Auch die Förderleistung wird bevorzugt durch Änderung der Drehgeschwindigkeit und der Schneckenkonfiguration an das jeweils zu verarbeitende Acrylathotmelt angepaßt.

So ergeben sich erfindungsgemäß Vorteile, die der Fachmann nicht vorhersehen konnte.

- Auch Massen mit hohen K-Werten lassen sich materialschonend entgasen, da die Temperatur und Scherung dem Bedarf angepaßt werden kann. Einschränkungen bzgl. Rezeptierungsmöglichkeiten konnten im Vergleich

zu den niedrigviskosen Systemen aufgehoben werden.

- Ein Fließen der Massen im 100%-Stadium ist aufgrund der mechanischen Förderung nicht zwingend erforderlich.
- Im Gegensatz zur Batchfahrweise ist eine kontinuierliche Produktion möglich.
- Die Massen mit den hohen K-Werten erfüllen auch die Anforderungen für ein technisches Klebeband.
- Die Scherfestigkeiten dieser Systeme sind höher, der notwendige Veredelungsaufwand geringer.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden, ohne diese aber damit unnötig einschränken zu wollen.

BEISPIEL 1

Die folgenden Monomergemische (Mengenangaben in Gew.-%) wurden in Lösung copolymerisiert. Die Polymerisationsansätze bestanden aus 60 Gew.-% der Monomergemische sowie 40 Gew.-% Lösungsmittel.

Die Lösungen wurden in üblichen Reaktionsgefäßen aus Glas oder Stahl (mit Rückflußkühlen, Rühren, Temperaturmaßeinheit und Gaseinleitungsrohr) zunächst durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und dann zum Sieden erwärmt. Durch Zusatz eines für die radikalische Polymerisation üblichen Initiators, wie Peroxiden oder Azoinitiatoren wurde die Polymerisation ausgelöst.

Während der Polymerisationszeit von etwa 20 Stunden wurde je nach Viskosität ggf. mehrmals mit weiterem Lösungsmittel verdünnt, so daß die fertigen Polymerlösungen Feststoffgehalte von etwa 35 bis 55 Gew.-% aufwiesen.

Eine 40%ige Lösung dieses Acrylsäure(ester)-copolymerisates mit einem K-Wert von 68 (76 % Ethylhexylacrylat, 21 % n-Butylacrylat und 3 % Acrylsäure) in einem Gemisch aus Benzin (60/95) und Aceton im Verhältnis 3:1 wurde mittels eines Einschnellenextruders (d=90, l=38d) in Polymer und Lösungsmittel aufgetrennt. Der Extruder bestand aus insgesamt drei voneinander unabhängig temperierbaren Zonen von denen jede mit einem Vakuumanschluß und einer Einspeisung von Stickstoff versehen war. Die Vakua der Zonen waren ebenfalls voneinander unabhängig sowohl über die nachfolgenden Vakuumpumpen als auch durch die Regelung der Stickstoffeinspeisung einstellbar. Die Polymerlösung wurde mit einer Pumpe in den Extruder zwischen erster und zweiter Zone gefördert, so daß in einer Rückwärts- und zwei Vorwärtsentgasungsstufen die Gasphase über der Polymerlösung entfernt wurde. Der Eingangsmassenstrom der Polymerlösung betrug 18 kg/h, die Schnecken-drehzahl 100 U/min. Die Temperatur der Rück-

wärtsentgasung betrug 60 °C bei einem Druck von 270 mbar, die Temperatur der zweiten und dritten Stufe wurde auf 40 bzw. 50 °C bei Drucken von 310 respektive 40 mbar eingestellt. Am Kopf des Extruders konnte das gelfreie Polymer mit einem Massenstrom von 7,2 kg/h entnommen werden. Der Anteil flüchtiger Stoffe im Polymeren betrug 0,8 %, der K-Wert 68.

Das so erhaltene Acrylat-Hotmelt läßt sich in an sich bekannter Weise auf Gewebeträger beschichten, ohne durchzuschlagen und ergibt Produkte mit hervorragenden klebtechnischen Eigenschaften.

Beispiel 2

Eine 45%ige Lösung dieses Acrylsäure(ester)-copolymerisats mit einem K-Wert von 65 (33% Ethylhexylacrylat, 64% Butylacrylat und 3% Acrylsäure) in Aceton wurde entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren aufkonzentriert. Der Anteil der flüchtigen Stoffe betrug 0,8%, der K-Wert 65.

Das erhaltene Massesystem kann mit Füllstoffen, gemäß EP-OS 431 336 mit Glasmikrovollkugeln abgemischt, zu entsprechenden Produkten in an sich bekannter Weise verarbeitet werden, die hohe klebtechnische Eigenschaften aufweisen.

Patentansprüche

1. Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis gekennzeichnet durch einen K-Wert von mindestens 60, insbesondere 65 - 80, erhältlich durch Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer Lösung einer solchen Masse in einem Entgasungs-Extruder zu einem als Hotmelt verarbeitbaren System.
2. Selbstklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung der Masse 5 - 80 Gew.-%, insbesondere 30 - 70 Gew.-% Lösungsmittel enthält.
3. Selbstklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß handelsübliche Lösungsmittel eingesetzt werden, insbesondere niedrig siedende Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole und/oder Ester.
4. Selbstklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Einschnellen-, Zweischnellen- oder Mehrschnellenextruder mit einer oder insbesondere zwei oder mehreren Entgasungseinheiten eingesetzt werden.
5. Selbstklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Selbstklebemassen

Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und deren Estern mit 1 - 25 C-Atomen, Malein-, Fumar- und/oder Itaconsäure und/oder deren Estern, substituierten (Meth)acrylamiden, Maleinsäureanhydrid und anderen Vinylverbindungen, wie Vinylestern, insbesondere Vinylacetat, Vinylalkoholen und/oder Vinylethern eingesetzt werden.

5

6. Selbstklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Restlösungsmittelgehalt unter 1 Gew.-% beträgt. 10
7. Selbstklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in versandfähigen, handhabbaren Zustand vorliegt. 15
8. Selbstklebend ausgerüstete Gegenstände, insbesondere Pflaster oder Selbstklebebänder, ausgerüstet mit Selbstklebemassen gemäß einem der Ansprüche 1 - 7. 20
9. Verfahren zur Herstellung einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60, nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung einer solchen Masse in einem Extruder zu einem als Hotmelt verarbeitbaren System aufkonzentriert bzw. entgast wird. 25
10. Verwendung eines Extruders zum Aufkonzentrieren bzw. Entgasen einer Selbstklebemasse auf Acrylathotmelt-Basis mit einem K-Wert von mindestens 60 zu einem als Hotmelt verarbeitbaren System. 30

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 5708

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A	DATABASE WPI Week 9035, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-265703 & JP-A-2 187 404 (ASAHI CHEMICAL IND.) 23. Juli 1990 * Zusammenfassung * -----	1, 4, 9, 10	C09J7/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C09J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		13. Juli 1994	
		Prüfer	
		Beyss, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			